

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年8月18日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/075534 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 18/65, C09D 175/04  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001480  
(22) 国際出願日: 2005年2月2日 (02.02.2005)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2004-030412 2004年2月6日 (06.02.2004) JP  
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭電化工業株式会社 (ASAHI DENKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 永松 保 (NAGAMATSU, Tamotsu) [JP/JP]; 〒3460101 埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼20番地 旭電化工業株式会社内 Saitama (JP). 村野 文明 (MURANO, Fumiaki) [JP/JP]; 〒3460101 埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和沼20番地 旭電化工業株式会社内 Saitama (JP).  
(74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目8番6号赤坂HKNビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.  
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: AQUEOUS DISPERSION TYPE POLYURETHANE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 水分散型ポリウレタン組成物

(57) Abstract: An aqueous dispersion type polyurethane composition characterized by being obtained from (a) a polyisocyanate ingredient comprising a diisocyanate as an essential component and other polyisocyanate compound(s) as an optional component, (b) a polyol ingredient comprising a polycarbonate diol having an average molecular weight of 500 to 5,000 and a carboxylated diol as essential components and other polyol compound(s) as an optional component, (c) an amine ingredient comprising a monoamine compound as an essential component and a diamine compound as an optional component, (d) a carboxy-neutralizing ingredient, and (e) water. The composition gives a coating film satisfactory in adhesion to the base and film properties, imparts sufficient impact resistance to coating materials, and is suitable for use as a member for automotive intercoating compositions.

(57) 要約: 本発明の水分散型ポリウレタン組成物は、ジイソシアネートを必須成分とし、他のポリイソシアネート化合物を任意成分としてなるポリイソシアネート成分(a)、平均分子量500~5000のポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有ジオールとを必須成分とし、他のポリオール化合物を任意成分としてなるポリオール成分(b)、モノアミン化合物を必須成分とし、ジアミン化合物を任意成分としてなるアミン成分(c)、カルボキシル基中和剤成分(d)及び水(e)から得られことを特徴とするもので、塗膜の下地密着性及び塗膜物性が良好であり、塗料に対して充分な耐衝撃性付与効果を示し、自動車中塗塗料の部材として好適なものである。

WO 2005/075534 A1

## 明細書

### 水分散型ポリウレタン組成物

#### 技術分野

[0001] 本発明は、特定の構成からなる水分散型ポリウレタン組成物に関するものであり、詳しくは、平均分子量500～5000のポリカーボネートジオール、カルボキシル基含有ジオール、ジイソシアネート化合物、モノアミン化合物及びカルボキシル基中和剤を必須原料として得られる下地密着性及び耐衝撃性の付与効果に優れた水分散型ポリウレタン組成物に関する。

#### 背景技術

[0002] 自動車の塗装は、通常、電着板上に、多層塗装が施されており、例えば、中塗層、ベースコート層及びトップコート層により構成されている。近年、環境負荷や労働衛生の観点から、中塗層及びベースコートの水系化が検討されている。また、中塗層には、最終的に上質な仕上がり外観を得るために下地調製機能が必要であり、また、耐チッピング特性にかかわる耐衝撃性も求められている。

[0003] 上記の問題を解決するために、中塗塗料に水分散型樹脂組成物を使用することが検討されている。例えば、特許文献1には、ポリエステルエマルジョンと脂肪族ポリイソシアネート付加物を用いた水性塗料が報告されており、特許文献2には、ポリウレタンエマルジョンとアクリルエマルジョンを用いた自動車用耐チッピング塗料が報告されており、特許文献3には、エチレンとカルボキシル基を有するエチレン性不飽和单量体とを主成分とする共重合樹脂とポリウレタンを用いた耐チッピング性水性塗料が報告されている。また、特許文献4には、ポリシロキシ基を有するポリマー、エチレン性不飽和モノマーとカルボキシル基を有するエチレン性不飽和单量体とを主成分とする共重合樹脂、水性ポリウレタンを用いた水性塗料組成物が報告されている。

[0004] 特許文献1:特開平8-209066号公報

特許文献2:特開平7-166093号公報

特許文献3:特開平6-9925号公報

特許文献4:特開2000-119556号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 自動車の水性中塗塗料に用いられる水分散型ポリウレタンに求められる性質は、塗料に対して充分な耐チッピング性を付与できることである。そのためには、水分散型ポリウレタン自身が、下地に対する密着強度が優れ、耐衝撃性を付与し得る塗膜物性を有することが有効であると考えられる。また、他の樹脂と混合して使用することを想定し、水分散型ポリウレタン組成物としての固形分濃度が大きい状態でも分散性を損なわないことも必要である。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、検討を重ねた結果、特定の成分の水分散型ポリウレタン組成物が上記課題を解決し得ることを知見し、本発明に到達した。

[0007] 本発明は、ジイソシアネートを必須成分とし、他のポリイソシアネート化合物を任意成分としてなるポリイソシアネート成分(a)、平均分子量500～5000のポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有ジオールとを必須成分とし、他のポリオール化合物を任意成分としてなるポリオール成分(b)、モノアミン化合物を必須成分とし、ジアミン化合物を任意成分としてなるアミン成分(c)、カルボキシル基中和剤成分(d)及び水(e)から得られる水分散型ポリウレタン組成物を提供するものである。

### 発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明に係るポリイソシアネート成分(a)の必須成分であるジイソシアネートは、特に制限を受けず、周知一般のジイソシアネートを一種類又は二種類以上混合で用いることができる。該ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメターン-4, 4'-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トランス-1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,

2, 4及び／又は(2, 4, 4)-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。ジイソシアネートとしては、得られるポリウレタン分子及びこれから得られる塗膜の耐加水分解性に優れるので、脂環式ジイソシアネートが好ましく、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートがより好ましい。

[0009] 上記のジイソシアネートは、カルボジイミド変性、イソシアヌレート変性、ビウレット変性等の変性物の形で用いてもよく、各種のブロッキング剤によってブロックされたブロックイソシアネートの形で用いてもよい。また、ポリイソシアネート成分(a)におけるジイソシアネートの含有量(質量%)は、50%より小さいと中塗塗料に対する相溶性が悪化するおそれがあるので50%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。

[0010] 本発明に係るポリイソシアネート成分(a)の任意成分である他のポリイソシアネート化合物は、1分子中にイソシアネート基を3つ以上有するポリイソシアネートである。例えば、上記例示のジイソシアネートのイソシアヌレート三量化物、ビューレット三量化物、トリメチロールプロパンアダクト化物;トリフェニルメタントリイソシアネート、1-メチルベンゾール-2, 4, 6-トリイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタンテライソシアネート等の三官能以上のイソシアネート等が挙げられ、これらのイソシアネート化合物はカルボジイミド変性、イソシアヌレート変性、ビウレット変性等の変性物の形で用いてもよく、各種のブロッキング剤によってブロックされたブロックイソシアネートの形で用いてもよい。

[0011] 本発明に係るポリオール成分(b)において、必須成分であるポリカーボネートジオールの平均分子量は500～5000である。平均分子量が500より小さいと、下地に対する充分な塗膜の密着性が得られなくなり、5000を超えると水分散性ポリウレタンの分散安定性が低下したり塗膜の耐衝撃性が不足する。また、ポリカーボネートジオール原料のジオールについては特に制限を受けず、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、

2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等の低分子ジオールを任意に選択することができるが、低コストで入手が容易な1, 6-ヘキサンジオールが好ましい。

[0012] ポリオール成分(b)において、必須成分であるカルボキシル基含有ジオールは、ポリウレタン分子に親水性基を導入するために用いる。親水性基は、中和されたカルボキシル基である。カルボキシル基含有ジオールの具体例としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸が挙げられる。

[0013] また、ポリオール成分(b)の任意成分である他のポリオール化合物としては、特に制限を受けず、周知一般のポリオールを一種類又は二種類以上混合で用いることができる。該ポリオールとしては、低分子ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール、シリコーンポリオール、エステル結合を有するポリオール等が挙げられる。

[0014] 上記の低分子ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、3, 5-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ジェチレングリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族ジオール類、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール等脂環式ジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキシトール類、ペンチトール類、グリセリン、ペニタエリスリトール、テトラメチロールプロパン等の三価以上のアルコール類が挙げられる。

[0015] 上記のポリエーテルポリオールとしては、例えば、上記の低分子ポリオールのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

[0016] 上記のシリコーンポリオールとしては、分子中にシロキサン結合を有する末端がヒドロキシル基のシリコーンオイル類等が挙げられる。

[0017] 上記のエステル結合を有するポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

[0018] 上記のポリエステルポリオールとしては、上記に例示の低分子ポリオールと、該低分子ポリオールの化学量論的量より少ない量の多価カルボン酸又はそのエ斯特ル形成性誘導体(エステル、無水物、ハライド等)との直接エ斯特化反応及び／又はエ斯特ル交換反応により得られるものが挙げられる。該多価カルボン酸又はそのエ斯特ル形成性誘導体としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリソ酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペニタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸、水添ダイマー酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸類、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-ジカルボキシルメチレンシクロヘキサン、ナジック酸、メチルナジック酸等の脂環式ジカルボン酸類、トリメリット酸、トリメシン酸、ひまし油脂肪酸の三量体等のトリカルボン酸類などの多価カルボン酸、これらの多価カルボン酸の酸無水物、該多価カルボン酸のクロライド、ブロマイド等のハライド、該多価カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、アミルエステル等の低級エステルや、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\delta$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、ジメチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

[0019] 本発明に係るポリオール成分(b)の組成比において、平均分子量500～5000のポリカーボネートジオールは、50質量%より小さいと充分な強度を得られない場合があり、97質量%を超えると得られるポリウレタンの分散性が悪化するおそれがあるので、50～97質量%が好ましく、75～95質量%がより好ましい。また、カルボキシル

基含有ジオールの含有量は、3質量%より小さくと充分な水分散性が得られない場合があり、30質量%を超えると得られる塗膜の強度や耐水性が悪化するおそれがあるので、3～30質量%が好ましく、5～25質量%がより好ましい。

[0020] 本発明に係るアミン成分(c)において、必須成分であるモノアミン化合物は、特に制限を受けてず、周知一般のモノアミン化合物を一種類又は二種類以上混合で用いることができる。該モノアミン化合物としては、エチルアミン、プロピルアミン、2-プロピルアミン、ブチルアミン、2-ブチルアミン、第三ブチルアミン、イソブチルアミン等のアルキルアミン；アニリン、メチルアニリン、フェニルナフチルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン；シクロヘキサンアミン、メチルシクロヘキサンアミン等の脂環式アミン；2-メトキシエチルアミン、3メトキシプロピルアミン、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアミン等のエーテルアミン；エタノールアミン、プロパノールアミン、ブチルエタノールアミン、1-アミノ-2-メチル-2-プロパノール、2-アミノ-2-メチルプロパノール、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジメチルアミノプロピルエタノールアミン、ジプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン等のアルカノールアミン等が挙げられる。中でもアルカノールアミンがポリウレタン分子に対して良好な水分散安定性を与えるので好ましく、2-アミノエタノール、ジエタノールアミンが低成本なのでより好ましい。

[0021] 本発明に係るアミン成分(c)において、任意成分であるジアミン化合物は、特に制限を受けてず、周知一般のジアミン化合物を一種類又は二種類以上混合で用いることができる。該ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン等の前記例示の低分子ジオールのアルコール性水酸基がアミノ基に置換されたものである低分子ジアミン類；ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンジアミン等のポリエーテルジアミン類；メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルネンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキスピロ(5, 5)ウンデカン等の脂環式ジアミン類；m-キシリレンジアミン、 $\alpha$ -(m/pアミノフェニル)エチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジメチルジフェニルメタン、ジアミノジエチルジフ

エニルメタン、ジメチルチオトルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族ジアミン類;ヒドラジン;上記のポリエステルポリオールに用いられる多価カルボン酸で例示したジカルボン酸とヒドラジンとの化合物であるジカルボン酸ジヒドラジド化合物が挙げられる。これらのジアミン化合物の中では、低分子ジアミン類が低コストであるので好ましく、エチレンジアミンがより好ましい。

[0022] 本発明に係るアミン成分(c)の組成比において、任意成分であるジアミン化合物の含有量は、5モル%より小さいと充分な塗膜強度が得られない場合があり、99モル%を超えると、ポリウレタンの分子量が大きくなり、水に対する分散安定性が悪くなる場合があるので、5~99モル%が好ましく、5~95モル%がより好ましく、5~50%が最も好ましい。

[0023] 本発明に係るカルボキシル基中和剤成分(d)に使用される中和剤は、カルボキシル基と反応性し、親水性の塩を形成する塩基性化合物である。該塩基性化合物としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン類、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジメチルプロパノールアミン、N, N-ジプロピルエタノールアミン、1-ジメチルアミノ-2-メチル-2-プロパノール等のN, N-ジアルキルアルカノールアミン類、N-アルキル-N, N-ジアルカノールアミン類、トリエタノールアミン等のトリアルカノールアミン類等の3級アミン化合物、アンモニア、トリメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。中でも、得られる水分散型ポリウレタン組成物の分散安定性が良好であるので、3級アミン化合物が好ましい。

[0024] 本発明の水分散性ポリウレタン組成物には、上記(a)~(e)の他に、ポリウレタン分子に分岐や架橋構造を与える内部分岐剤及び内部架橋剤を用いてもよい。これらの内部分岐剤及び内部架橋剤としては、メラミン、メチロールメラミン等が挙げられる。

[0025] 本発明の水分散性ポリウレタン組成物において、その製造方法については、特に制限を受けず、周知一般の方法を適用することができる。製造方法としては、反応に不活性且つ水との親和性の大きい溶媒中でプレポリマー又はポリマーを合成してから、これを水にフィードして分散させる方法が好ましい。例えば、ポリイソシアネート成

分(a)及びポリオール成分(b)からプレポリマーを合成して、これを水中でアミン成分(c)と反応させる方法(イ)、ポリイソシアネート成分(a)、ポリオール成分(b)及びアミン成分(c)からポリマーを合成して、これを水中にフィードして分散させる方法(ロ)が挙げられる。また、カルボキシル基中和剤成分(d)は、予めフィードする水中に加えておいてもよく、フィードの後で加えてもよい。

[0026] 上記の製造方法については、(イ)の方法が組成及び反応の制御が容易で、良好な分散性を得られるので好ましい。

[0027] 上記の好適な製造方法に使用される反応に不活性で水との親和性の大きい溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン等を挙げることができる。これらの溶媒は、通常、プレポリマー又はポリマーを製造するために用いられる上記原料の合計量に対して、3ー100質量%が用いられる。

[0028] 本発明の水分散性ポリウレタン組成物の製造の際、各成分の配合比は、特に制限を受けるものではない。該配合比は、反応させる段階でのポリイソシアネート成分(a)中のイソシアネート基と、ポリオール成分(b)及びアミン成分(c)中のイソシアネート反応基とのモル比を基準として選択することができる。該モル比については、分散しているポリウレタン分子中に未反応のイソシアネート基が不足すると塗料として用いたときに塗膜密着性や塗膜強度が低下する場合があり、未反応のイソシアネート基が過剰に存在すると、塗料の分散安定性や物性に影響を及ぼす場合があるので、ポリイソシアネート成分(a)中のイソシアネート基のモル数に対するポリオール成分(b)のヒドロキシル基のモル数とアミン成分(c)のアミノ基のモル数との和が0.50ー2.0倍の範囲から選択することが好ましい。また、ポリオール成分(b)中のヒドロキシル基のモル比は、ポリイソシアネート成分(a)中のイソシアネート基1に対して0.3ー1.0が好ましく、0.5ー0.9がより好ましい。また、アミン成分(c)中のアミノ基のモル比は、ポリイソシアネート成分(a)中のイソシアネート基1に対して、0.1ー1.0が好ましく、0.2ー0.5がより好ましい。

[0029] また、カルボキシル基中和剤成分(d)による中和率は、得られる水分散型ポリウレタン組成物が充分な分散安定性を有するものとなる範囲に設定すればよいが、ポリオ

ール成分(a)中のカルボキシル基のモル数1に対して、0.5～2.0倍当量が好ましく、0.7～1.5倍当量がより好ましい。

[0030] 本発明の水分散性ポリウレタン組成物の状態としては、エマルジョン、サスペンション、コロイダル分散液、水溶液等が挙げられる。分散性を安定させるために、界面活性剤等の乳化剤を1種類又は2種類以上用いてもよい。水中にポリウレタン粒子が分散しているエマルジョン、サスペンション又はコロイダル分散液の場合の粒子径については、特に制限を受けないが、良好な分散状態を保つことができるので1μm以下が好ましく、500nm以下がより好ましい。

[0031] 上記の乳化剤としては、水分散性ポリウレタンに使用される周知一般のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子系面活性剤、反応性界面活性剤等を使用することができる。これらを使用する場合は、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤又はカチオン性界面活性剤がコストも低く、良好な乳化が得られるので好ましい。

[0032] 上記のアニオン性界面活性剤としては、例えば、ナトリウムデシルサルフェート、カリウムデシルサルフェート等アンモニウムデシルサルフェート等のアルキルサルフェート類；ナトリウムデシルポリグリコールエーテルサルフェート；ナトリウムスルホリソレート；スルホン化パラフィンのアルカリ金属塩、スルホン化パラフィンのアンモニウム塩等のアルキルスルホネート；ナトリウムラウレート、トリエタノールアミンオレート、トルエタノールアミンアビエテート等の脂肪酸塩；ナトリウムベンゼンスルホネート、アルカリフェノールヒドロキシエチレンのアルカリ金属サルフェート等のアルキルアリールスルホネート；高アルキルナフタレンスルホン酸塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；ジアルキルスルホコハク酸塩；ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩；ポリオキシエチレンアルキルアリールサルフェート塩などが挙げられる。

[0033] 上記のノニオン性界面活性剤としては、炭素数1～18のアルコールのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物、アルキレングリコール及び／又はアルキレンジアミンのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0034] 上記のノニオン性界面活性剤を構成する炭素数1—18のアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、2-ブタノール、第三ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、第三アミルアルコール、ヘキサノール、オクタノール、デカンアルコール、ラウリルアルコール、ミリストルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール等が挙げられ、アルキルフェノールとしては、フェノール、メチルフェノール、2, 4-ジ第三ブチルフェノール、2, 5-ジ第三ブチルフェノール、3, 5-ジ第三ブチルフェノール、4-(1, 3-テトラメチルブチル)フェノール、4-イソオクチルフェノール、4-ノニルフェノール、4-第三オクチルフェノール、4-ドデシルフェノール、2-(3, 5-ジメチルヘプチル)フェノール、4-(3, 5-ジメチルヘプチル)フェノール、ナフトール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等が挙げられ、アルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等が挙げられ、アルキレンジアミンとしては、これらのアルキレングリコールのアルコール性水酸基がアミノ基に置換されたものが挙げられる。また、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物は、ランダム付加物でもブロック付加物でもよい。

[0035] 上記のカチオン性界面活性剤としては、1級—3級アミン塩、ピリジニウム塩、アルキルピリジニウム塩、ハロゲン化アルキル4級アンモニウム塩等の4級アンモニウム塩などが挙げられる。

[0036] これらの乳化剤を使用する場合の使用量は、特に制限を受けず任意の量を使用することができるが、ポリウレタン化合物1に対する質量比で0. 01より小さいと充分な分散性が得られない場合があり、0. 3を超えると水分散性ポリウレタン組成物から得られる塗膜等の耐水性、強度、延び等の物性が低下するおそれがあるので0. 01—0. 3が好ましく、0. 05—0. 2がより好ましい。

[0037] また、本発明の水分散ポリウレタン組成物において、その固形分は、特に制限を受けて、任意の値を選択できる。該固形分は10—70質量%が分散性及び塗装性が良

好なので好ましく、20～60質量%がより好ましい。

[0038] 本発明の水分散型ポリウレタン組成物に分散しているポリウレタンの平均分子量については、特に制限を受けず、水系塗料としての分散性及び良好な塗膜を与える範囲を選択することができる。平均分子量については5000～200000が好ましく、10000～50000がより好ましい。また、水酸基価については、特に制限を受けないが、通常、樹脂1g当たりのKOH消費量(mg)で1～100である。

[0039] また、本発明の水分散型ポリウレタン組成物の物性については、より良好な耐チッピング性を与えるものが好ましい。このためには、衝撃の緩衝作用及びエネルギー伝播の面から伸びと抗張力とのバランスが重要である。伸びが大きく抗張力の小さいものは、チッピングによる傷を大きくする傾向があり、伸びが小さく抗張力の大きいものはチッピングによる傷を深くする傾向がある。本発明のポリウレタン組成物において、より良好な耐チッピング性を与える範囲は、25°Cで12時間の乾燥後120°Cで1時間の熱硬化により成形した厚さ150 μmのダンベル形状2号片の25°Cにおける引っ張り試験(条件:テストスピード500mm／分、スパン間40mm)による抗張力が10～100MPaであり、伸び率が100～1000%であって、抗張力(MPa)／伸び(%)の値が0.01～0.5の範囲である。

[0040] また、本発明の水分散型ポリウレタン組成物には、必要に応じて、周知一般に用いられる各種添加剤を用いてもよい。該添加剤としては、例えば、顔料、染料、造膜助剤、硬化剤、シランカップリング剤、ブロッキング防止剤、粘度調整剤、レベリング剤、消泡剤、ゲル化防止剤、分散安定剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤、耐熱性付与剤、無機及び有機充填剤、可塑剤、滑剤、帶電防止剤、補強剤、触媒、搖変剤、抗菌剤、防カビ剤、防腐触剤等が挙げられる。

[0041] 特に、本発明の水分散性ポリウレタン組成物は、主に自動車外装に用いられるので、ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線吸収剤、リン系、フェノール系又は硫黄系の酸化防止剤を使用するのが好ましい。

[0042] ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6

, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメチルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメチルメタクリレート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)・ビス(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ビス(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール／コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン／ジブロモエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン／2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン／2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン、1, 6, 11-トリス[2, 4-ビス(N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イルアミノ]ウンデカン、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ]エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[トリス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ]エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン等が挙げ

られる。

[0043] 紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メキシベンゾフェノン)等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類; 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール)、2-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾールのポリエレングリコールエステル、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-アクリロイルオキシエチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三ブチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三オクチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-5-第三ブチルフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-第三アミル-5-(2-メタクリロイルオキシエチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-(3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-メタクリロイルオキシメチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]ベンゾトリアゾール等の2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類; 2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシロキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-C12-13混合アルコキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-

—ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]-4, 6-ビス(4-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジヒドロキシ-3-アリルフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-3-メチル-4-ヘキシロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン等の2-(2-ヒドロキシフェニル)-4, 6-ジアリール-1, 3, 5-トリアジン類; フェニルサリシレート、レゾルレシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、オクチル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ドデシル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、テトラデシル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ヘキサデシル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、オクタデシル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート、ベヘニル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゾエート等のベンゾエート類; 2-エチル-2'-エトキシオキザニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキザニリド等の置換オキザニリド類; エチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類; 各種の金属塩又は金属キレート、特にニッケル又はクロムの塩又はキレート類等が挙げられる。

[0044] リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 5-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ、ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニルアシッドホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルオクチルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、ジブチルアシッドホスファイト、ジラウリルアシッドホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス(ネオペンチルグリコール)・1, 4-シクロヘキサンジメチルジホスフィト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 5-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエ

リスリトルジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトルジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトルジホスファイト、テトラ(C12-15混合アルキル)-4, 4'-イソプロピリデンジフェニルホスファイト、ビス[2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジアミルフェニル)]・イソプロピリデンジフェニルホスファイト、テトラトリデシル・4, 4'-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)・1, 1, 3-トリス(2-メチル-5-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン・トリホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ビフェニレンジホスホナイト、トリス(2-[(2, 4, 7, 9-テトラキス第三ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2]ジオキサホスフェピン-6-イル)オキシ]エチル)アミン、9, 10-ジハイドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナシンスレン-10-オキサイド、2-ブチル-2-エチルプロパンジオール・2, 4, 6-トリ第三ブチルフェノールモノホスファイト等が挙げられる。

[0045] フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ジステアリル(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)オアセテート、チオジエチレンビス[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4, 4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2-オクチルチオ-4, 6-ジ(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)-s-トリアジン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、ビス[3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス(2, 6-ジ第三ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス[(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオ

キシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリオルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、3, 9-ビス[2-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルヒドロシンナモイルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、トリエチレングリコールビス[ $\beta$ -(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]等が挙げられる。

[0046] 硫黄系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリストル、ミリストルステアリル、ジステアリルエステル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びペンタエリスリトールテトラ( $\beta$ -ドデシルメルカプトプロピオネート)等のポリオールの $\beta$ -アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

[0047] ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤のそれぞれの使用量は、本発明の水分散性ポリウレタン組成物の固形分100質量部に対して0. 001質量部より小さくと充分な添加効果を得られない場合があり、10質量部より大きいと分散性や塗装物性に影響を及ぼすおそれがあるので0. 001~10質量部が好ましく、0. 01~5質量部がより好ましい。また、これらのヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤の添加方法は、ポリオール成分に添加する方法、プレポリマーに添加する方法、水分散時に水相に添加する方法、水分散後に添加する方法が挙げられるが、操作が容易なのでポリオール成分に添加する方法、プレポリマーに添加する方法が好ましい。

### 実施例

[0048] 以下、実施例、比較例及び評価例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

[0049] [実施例1]水分散型ポリウレタン組成物No. 1の製造

分子量2000の1, 6-ヘキサンジオールから得られたポリカーボネートジオール0. 26モル部、イソホロンジソシアネート1. 0モル部、及びジメチロールプロピオン酸0. 36モル部、並びにこれらの全質量の39質量%のN-メチル-2-ピロリドンを反応プラスコに仕込み、窒素気流下で、125°Cで2時間反応させた後にトリエチルアミン0. 47モル部を加え、更に1時間攪拌してプレポリマーを得た。シリコーン系消泡剤SE-21(

ワッカーシリコン社製)0. 05gを溶解した120gの水に、上記で得られたプレポリマー100gを15分で滴下した。その後、モノエタノールアミン2. 4gを加え、さらに、IR測定でイソシアネート基由来の吸収が消失するまで40°Cで搅拌して、固体分31. 5質量%の分散型ポリウレタン組成物No. 1を得た。これに分散しているポリウレタンの平均分子量を下記条件のGPC分析により測定したところ、22000であった。

分子量測定条件:カラム; TSKgel G4000 G3000 G2000、溶離液; THF、流量; 1. 000ml／分、検出:UV(245nm)、標準物質:PST

[0050] [実施例2]分散型ポリウレタン組成物No. 2の製造

分子量2000の1, 6-ヘキサンジオールから得られたポリカーボネートジオール0. 26モル部、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート1. 0モル部、及びジメチロールプロピオン酸0. 36モル部、並びにこれらの全質量の40質量%のN-メチル-2-ピロリドンを反応フラスコに仕込み、窒素気流下で、125°Cで2時間反応させ、プレポリマーを得た。シリコーン系消泡剤SE-21(ワッカーシリコン社製)0. 25g、トリエチルアミン22. 0g、エチレンジアミン0. 315g及びモノエタノールアミン5. 35gを溶解した600gの水に、上記で得られたプレポリマー500gを15分で滴下した。さらにIR測定でイソシアネート基由来の吸収が消失するまで40°Cで30分搅拌して、固体分32. 0質量%の分散型ポリウレタン組成物No. 2を得た。これに分散しているポリウレタンの平均分子量を上記実施例1と同様に測定したところ30000であった。

[0051] [実施例3]分散型ポリウレタン組成物No. 3の製造

分子量2000の1, 6-ヘキサンジオールから得られたポリカーボネートジオール0. 26モル部、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート1. 0モル部、及びジメチロールプロピオン酸0. 36モル部、並びにこれらの全質量の39質量%のN-メチル-2-ピロリドンを反応フラスコに仕込み、窒素気流下で、125°Cで2時間反応させ、プレポリマーを得た。シリコーン系消泡剤SE-21(ワッカーシリコン社製)0. 05g、トリエチルアミン3. 94g、エチレンジアミン0. 31g及びモノエタノールアミン1. 78gを溶解した120gの水に、上記で得られたプレポリマー100gを15分で滴下した。さらにIR測定でイソシアネート基由来の吸収が消失するまで40°Cで30分搅拌して、固体分31. 6質量%の分散型ポリウレタン組成物No. 3を得た。これに分散しているポリウレタ

ンの平均分子量を上記実施例1と同様に測定したところ48000であった。

[0052] [実施例4]水分散型ポリウレタン組成物No. 4の製造

分子量1000の1, 6-ヘキサンジオールから得られたポリカーボネートジオール0.34モル部、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート1. 0モル部、及びジメチロールプロピオン酸0. 36モル部、並びにこれらの全質量の40質量%のN-メチル-2-ピロリドンを反応フラスコに仕込み、窒素気流下で、125°Cで2時間反応させ、プレポリマーを得た。シリコーン系消泡剤SE-21(ワッカーシリコン社製)0. 05g、トリエチルアミン5. 00g、エチレンジアミン0. 62g及びモノエタノールアミン2. 16gを溶解した120gの水に、上記で得られたプレポリマー100gを15分で滴下した。さらにIR測定でイソシアネート基由来の吸収が消失するまで、40°Cで30分攪拌して、固形分31. 7質量%の水分散型ポリウレタン組成物No. 4を得た。これに分散しているポリウレタンの平均分子量を上記実施例1と同様に測定したところ17000であった。

[0053] [実施例5]水分散型ポリウレタン組成物No. 5の製造

分子量1000の1, 6-ヘキサンジオールから得られたポリカーボネートジオール0. 12モル部、メラミン0. 16モル部、ジメチロールプロピオン酸0. 27モル部、及びジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート1. 0モル部、並びにこれらの全質量の60質量%のN-メチル-2-ピロリドンを反応フラスコに仕込み、窒素気流下で、125°Cで2時間反応させた後にトリエチルアミン0. 27モル部を加え、更に1時間攪拌してプレポリマーを得た。シリコーン系消泡剤SE-21(ワッカーシリコン社製)0. 05gを溶解した117gの水に、上記で得られたプレポリマー100gを15分で滴下した。その後、エチレンジアミン1. 2g、モノエタノールアミン1. 2g及びアジピン酸ジヒドラジド1. 3gを加え、さらに、IR測定でイソシアネート基由来の吸収が消失するまで40°Cで攪拌して、固形分29. 0質量%の水分散型ポリウレタン組成物No. 5を得た。これに分散しているポリウレタンの平均分子量について、溶媒にDMSOに用いた以外は、上記実施例1と同様に測定したところ200000であった。

[0054] [比較例1]

分子量2000の1, 6-ヘキサンジオールから得られたポリカーボネートジオールに換えて、分子量2000のアジピン酸と1, 6-ヘキサンジオールとから得られたポリエス

テルジオールを用い、他は上記実施例2と同様の配合、操作により、固形分32. 2質量%の水分散型ポリウレタン組成物比較1を得た。これに分散しているポリウレタンの平均分子量を上記実施例1と同様に測定したところ30000であった。

[0055] [比較例2]

分子量2000の1, 6-ヘキサンジオールから得られたポリカーボネートジオールに換えて、分子量2000のテレフタル酸と1, 6-ヘキサンジオールとから得られたポリエステルジオールを用い、他は上記実施例2と同様の配合、操作により、固形分32. 1質量%の水分散型ポリウレタン組成物比較2を得た。これに分散しているポリウレタンの平均分子量を上記実施例1と同様に測定したところ30000であった。

[0056] [比較例3]

分子量2000の1, 6-ヘキサンジオールから得られたポリカーボネートジオールに換えて、分子量2000のポリエチレングリコールを用い、他は上記実施例2と同様の配合、操作により、固形分32. 2質量%の水分散型ポリウレタン組成物比較3を得た。これに分散しているポリウレタンの平均分子量を上記実施例1と同様に測定したところ30000であった。

[0057] [評価例1]密着性評価

電着塗装された鋼板に、実施例1～4で得られた水分散型ポリウレタン組成物No. 1～4、比較例1～3で得られた水分散型ポリウレタン組成物比較1～3それぞれを塗布し、150°Cで30分加熱して25 μmの塗膜層を作成し、得られた試験片の塗装面を外側にして90°C折り曲げ加工を行った。加工部の塗膜について、ルーペによるヒビ割れの観察、及びセロハンテープを圧着させた後、セロハンテープを剥がした時の塗膜のハガレにより、密着性を評価した。結果を表1に示す。なお、密着性の評価は、ヒビ、ハガレのないものを○とし、ヒビが観察されたものを△とし、ハガレがあったものを×とした。結果を表1に示す。

[0058] [表1]

| N o .     | 水分散型<br>ポリウレタン組成物 | 密着性 |
|-----------|-------------------|-----|
| 評価例 1・1   | No.1              | ○   |
| 評価例 1・2   | No.2              | ○   |
| 評価例 1・3   | No.3              | ○   |
| 評価例 1・4   | No.4              | ○   |
| 比較評価例 1・1 | 比較 1              | ×   |
| 比較評価例 1・2 | 比較 2              | ×   |
| 比較評価例 1・3 | 比較 3              | ×   |

## [0059] [評価例2]物性測定

上記実施例1～4及び比較例1～3で得られた水分散型ポリウレタン組成物を用いて、厚さ150 μmのダンベル形状2号テストピースを、25°C、12時間の乾燥後120°Cで1時間の熱硬化により作成した。このテストピースを用いて、テストスピード500mm／分、スパン間40mmの条件での25°Cにおける引っ張り試験による抗張力及び伸び率を測定した。結果を表2に示す。

## [0060] [表2]

| N o .     | 水分散型<br>ポリウレタン組成物 | 抗張力<br>(MPa) | 伸び率<br>(%) | 抗張力/伸び率 |
|-----------|-------------------|--------------|------------|---------|
| 評価例 2・1   | No.1              | 17.5         | 500        | 0.035   |
| 評価例 2・2   | No.2              | 31.0         | 370        | 0.084   |
| 評価例 2・3   | No.3              | 41.0         | 385        | 0.106   |
| 評価例 2・4   | No.4              | 30.0         | 173        | 0.173   |
| 比較評価例 2・1 | 比較 1              | 5.0          | 300        | 0.017   |
| 比較評価例 2・2 | 比較 2              | 6.3          | 390        | 0.016   |
| 比較評価例 2・3 | 比較 3              | 5.0          | 320        | 0.016   |

## [0061] [評価例3]水性中塗塗料の製造及び耐チッピング評価

加熱装置、攪拌機、窒素導入管及び分留塔を有する反応容器に、ネオペンチルグリコール348質量部、トリメチロールプロパン150質量部、アジピン酸128質量部及

び無水フタル酸435部を入れ、220°Cで5時間反応させたのち、無水トリメリット酸42質量部を添加し、160°Cで1時間反応させた。さらに、この反応物に  $\epsilon$ -カプロラクトン88質量部及びドデシルベンゼンズルфон酸1質量部を加え、150°Cで3時間反応させて、重量平均分子量約12,000、酸価25、水酸基価110のポリエステル樹脂を得た。このポリエステル樹脂1,000質量部(固形分量として、以下同様)、ジメチルアミノエタノール40質量部、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体のアダクト物(6官能)のブロックポリイソシアネート化合物410質量部、ジブチル錫ジラウレート14質量部、酸化チタン白顔料1,400質量部及びカーボンブラック20質量部を脱イオン水1,800質量部に混合分散して水性ポリエステル樹脂塗料を得た。

[0062] 上記で得た水性ポリエステル樹脂塗料と上記の実施例で得た水分散型ポリウレタン組成物No. 1～4とを質量比75:25の割合で混合して水性塗料No. 1～4を調製した。同様の配合で上記比較例1で得た水分散型ポリウレタン比較1を用いて比較用水性塗料を調製した。水性塗料No. 1～4、比較用水性塗料、及び水分散性ポリウレタン組成物を添加しない水性ポリエステル樹脂塗料それぞれを、電着塗装された鋼板にスプレー塗布し、150°Cで30分加熱して25  $\mu$ mの塗膜層を作成し、更にこの上に、アミラックホワイト(関西ペイント(株)製)をスプレー塗布し140°C30分加熱して35  $\mu$ mの塗膜層を作成して3層塗装鋼板を作成した。得られた試験片を-25°Cに冷却し、飛石試験機(スガ試験機社製)を用いて、100g7号碎石を3.5kg/cm<sup>2</sup>の空気圧で噴射して距離40cm、進入角60°Cで耐チッピング性の評価を行った。結果を表3に表す。

[0063] [表3]

| N O.      | 塗 料          | 水分散性<br>ポリウレタン組成物 | 耐チッピング<br>評価 |
|-----------|--------------|-------------------|--------------|
| 評価例 3-1   | 水性塗料 No.1    | No.1              | ハガレナシ        |
| 評価例 3-2   | 水性塗料 No.2    | No.2              | ハガレナシ        |
| 評価例 3-3   | 水性塗料 No.3    | No.3              | ハガレナシ        |
| 評価例 3-4   | 水性塗料 No.4    | No.4              | ハガレナシ        |
| 比較評価例 3-1 | 水性ポリエスチル樹脂塗料 | —                 | 上層ハガレ        |
| 比較評価例 3-2 | 比較用水性塗料      | 比較 No.1           | 上層ハガレ        |

### 産業上の利用可能性

[0064] 本発明の水分散型ポリウレタン組成物は、これが与える塗膜の下地密着性及び塗膜物性が良好であり、塗料に対して充分な耐衝撃性付与効果を示す。本発明の水分散性ポリウレタン組成物は、自動車中塗塗料の部材として好適なものである。

## 請求の範囲

- [1] ジイソシアネートを必須成分とし、他のポリイソシアネート化合物を任意成分としてなるポリイソシアネート成分(a)、平均分子量500～5000のポリカーボネートジオールとカルボキシル基含有ジオールとを必須成分とし、他のポリオール化合物を任意成分としてなるポリオール成分(b)、モノアミン化合物を必須成分とし、ジアミン化合物を任意成分としてなるアミン成分(c)、カルボキシル基中和剤成分(d)及び水(e)から得られる水分散型ポリウレタン組成物。
- [2] 自動車用中塗塗料に用いる請求の範囲第1項記載の水分散性ポリウレタン組成物。  
。
- [3] アミン成分(c)がモノアミン化合物及びジアミン化合物からなる請求の範囲第1又は2項記載の水分散性ポリウレタン組成物。
- [4] ポリイソシアネート成分(a)中のイソシアネート基のモル数に対するポリオール成分(b)のヒドロキシル基のモル数とアミン成分(c)のアミノ基のモル数との和が0.50～2.0倍の範囲にある請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の水分散性ポリウレタン組成物。
- [5] アミン成分(c)中のジアミン化合物の含有量が5～99モル%である請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の水分散性ポリウレタン組成物。
- [6] アミン成分(c)中のモノアミン化合物がアルカノールアミンである請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の水分散性ポリウレタン組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001480

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
**Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/65, C09D175/04**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/65, C09D175/04**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                                  |                  |                                   |                  |
|----------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|
| <b>Jitsuyo Shinan Koho</b>       | <b>1922-1996</b> | <b>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</b> | <b>1996-2004</b> |
| <b>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</b> | <b>1971-2004</b> | <b>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</b> | <b>1994-2005</b> |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
**WPI (DIALOG)**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | JP 2001-98214 A (Bayer AG.),<br>10 April, 2001 (10.04.01),<br>Claims; Par. Nos. [0015], [0024]<br>& EP 1072652 A2 & US 6482885 B1            | 1-6                   |
| X         | JP 2003-226728 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha),<br>12 August, 2003 (12.08.03),<br>Claims; Par. Nos. [0015], [0051]<br>(Family: none)  | 1-6                   |
| X         | JP 2003-41186 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha),<br>13 February, 2003 (13.02.03),<br>Claims; Par. Nos. [0018], [0045]<br>(Family: none) | 1-6                   |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

|  |  |
|--|--|
| * Special categories of cited documents: |  |
| "A"                                      | document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance   |
| "E"                                      | earlier application or patent but published on or after the international filing date  |
| "L"                                      | document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  |
| "O"                                      | document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means   |
| "P"                                      | document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed   |
| "T"                                      | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "X"                                      | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "Y"                                      | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "&"                                      | document member of the same patent family  |

Date of the actual completion of the international search  
**25 April, 2005 (25.04.05)**

Date of mailing of the international search report  
**17 May, 2005 (17.05.05)**

Name and mailing address of the ISA/  
**Japanese Patent Office**

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/001480

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | JP 11-92654 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha),<br>06 April, 1999 (06.04.99),<br>Claims<br>(Family: none)                               | 1-6                   |
| X         | JP 10-17689 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha),<br>20 January, 1998 (20.01.98),<br>Claims; Par. Nos. [0017] to [0025]<br>(Family: none) | 1-6                   |
| Y         | JP 5-287238 A (Toyota Auto Body Co., Ltd.),<br>02 November, 1993 (02.11.93),<br>Claims; Par. No. [0009]<br>(Family: none)                   | 1-6                   |
| Y         | JP 2000-290340 A (Toyobo Co., Ltd.),<br>17 October, 2000 (17.10.00),<br>Claims; Par. Nos. [0030] to [0032]<br>(Family: none)                | 1-6                   |
| Y         | JP 8-209059 A (Nippon Paint Co., Ltd.),<br>13 August, 1996 (13.08.96),<br>Claims; Par. No. [0022]<br>(Family: none)                         | 1-6                   |
| A         | JP 8-269393 A (Shinto Paint Co., Ltd.),<br>15 October, 1996 (15.10.96),<br>Claims<br>(Family: none)   | 1-6                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G18/65, C09D175/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G18/65, C09D175/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2004年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2004年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X               | J P 2001-98214 A<br>(バイエル・アクチエンゲゼルシャフト)<br>2001.04.10, 【特許請求の範囲】【0015】【0024】<br>& E P 1072652 A2<br>& U S 6482885 B1 | 1-6              |

\* C欄の続きにも文献が列挙されている。

† パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

25.04.2005

## 国際調査報告の発送日

17.5.2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

安藤 達也

4V 9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C(続き) 関連すると認められる文献 |   |                  |
|--------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*    | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| X                  | JP 2003-226728 A (旭電化工業株式会社)<br>2003.08.12, 【特許請求の範囲】【0015】【0051】<br>(FAMILY: NONE) | 1-6              |
| X                  | JP 2003-41186 A (旭電化工業株式会社)<br>2003.02.13, 【特許請求の範囲】【0018】【0045】<br>(FAMILY: NONE)  | 1-6              |
| X                  | JP 11-92654 A (旭電化工業株式会社)<br>1999.04.06, 【特許請求の範囲】<br>(FAMILY: NONE)                | 1-6              |
| X                  | JP 10-17689 A (旭電化工業株式会社)<br>1998.01.20, 【特許請求の範囲】【0017】～【0025】<br>(FAMILY: NONE)   | 1-6              |
| Y                  | JP 5-287238 A (トヨタ車体株式会社)<br>1993.11.02, 【特許請求の範囲】【0009】<br>(FAMILY: NONE)          | 1-6              |
| Y                  | JP 2000-290340 A (東洋紡績株式会社)<br>2000.10.17, 【特許請求の範囲】【0030】～【0032】<br>(FAMILY: NONE) | 1-6              |
| Y                  | JP 8-209059 A (日本ペイント株式会社)<br>1996.08.13, 【特許請求の範囲】【0022】<br>(FAMILY: NONE)         | 1-6              |
| A                  | JP 8-269393 A (神東塗料株式会社)<br>1996.10.15, 【特許請求の範囲】<br>(FAMILY: NONE)                 | 1-6              |